

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-033193

(43)Date of publication of application : 13.02.1991

(51)Int.Cl.

C10M105/38
C10M107/34
// C10N 30:00
C10N 40:30

(21)Application number : 01-167061

(71)Applicant : KIYOUSEKI SEIHIN GIJUTSU KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 30.06.1989

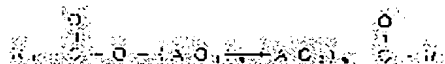
(72)Inventor : KAIMAI TAKASHI
YANO HISASHI

(54) REFRIGERATOR OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title oil improved in both compatibility with HFC-134a in a wide temperature range and electrical insulating properties by using as the effective component a specified compound prepared by esterifying a polyalkylene glycol with a monocarboxylic compound.

CONSTITUTION: A polyalkylene glycol is reacted with a monocarboxylic compound to esterify the terminal hydroxyl groups of the glycol, thus giving a compound of the formula (wherein AO1 and AO2 are each 1-4C oxyalkylene; R1 and R2 are each a 1-17C hydrocarbon group; n is 1 to 50; m is 0 to 50). The obtained compound is mixed, if required, with additives, such as an antioxidant, an abrasion inhibitor, and an epoxy compound serving to capture hydrofluoric acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平3-33193

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)2月13日
C 10 M 105/38
107/34
// C 10 N 30:00
40:30 Z 8217-4H
8217-4H
審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 冷凍機油

⑯ 特 願 平1-167061
⑰ 出 願 平1(1989)6月30日

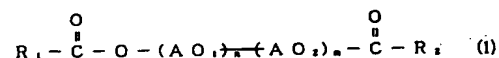
⑱ 発 明 者 開 米 貴 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社共石製品技術研究所内
⑲ 発 明 者 矢 野 久 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社共石製品技術研究所内
⑳ 出 願 人 株式会社共石製品技術研究所 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 冷凍機油

2. 特許請求の範囲

1. 次の一般式(I)、



(式中、AO₁及びAO₂は炭素数1~4のオキシアルキレン基、R₁及びR₂は炭素数1~17の炭化水素基、nは1~50の整数、mは0~50の整数を示す)で表わされる、ポリアルキレングリコールの末端の水酸基をモノカルボキシル化合物でエステル化した化合物を主成分とする冷凍機油。

2. 上記一般式(I)式中のAO₁がオキシエチレン、オキシプロピレンまたはオキシブチレンでnは1~50の整数、mは0であり、かつR₁及びR₂がアルキル基である請求項1記載の冷凍機油。

3. 上記一般式(I)式中のAO₁がエチレンオキサイド、AO₂がプロピレンオキサイドでn

及びmが共に1~50の整数であり、かつR₁及びR₂がアルキル基である請求項1記載の冷凍機油。

4. アルキル基が分枝したアルキル基である請求項2または3記載の冷凍機油。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、フロンを冷媒として使用する圧縮機用潤滑油に関するものであり、特に、フロンのうちでも塩素を含まないハイドロフロロカーボン(HFC)-R134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン)などの水素含有フロン冷媒を圧縮する際に用いるのに好適な潤滑油に関するものである。(従来の技術)

従来、冷凍機、空調機、冷蔵庫等には冷媒としてフッ素と塩素を構成元素とするフロン、例えばクロロフロロカーボン(CFC)であるR11(トリクロロモノフルオロメタン)、R12(ジクロロジフルオロメタン)、ハイドロクロロフロロカーボン(HCFC)であるR22(モノクロロジフル

特開平3-33193(2)

オロメタン)等のフロンが使用されているが、最近のオゾン層破壊問題に関連し、これへの影響が無い新しいタイプの冷媒としてHFC-134aなどの水素含有フロン冷媒が出現し始めている。

一方冷凍機用潤滑油に関しては、従来、鉱油系や合成油系のものが多数知られているが、これらは前記新しいHFC-134aに対しては、相溶性が全く悪く使用できないことが分かった。従って、今日この対策が重要な課題となってきた。また、この他にも冷凍機油に必要な性能には、潤滑性、電気絶縁性、省エネルギー性、耐摩耗性、密封性、耐熱性、スラッジ析出防止性が挙げられ、これらの点についても考慮が必要である。

因みに、従来知られている合成油の例としてポリエーテル系合成潤滑油があり、これについては油化学誌、第29巻、第9号、第336～343頁(1980)およびベトロテック誌、第8巻、第6号、第562～566頁(1985)に紹介がある。また、特開昭61-281199号公報には次式、



また高温時コンプレッサが起動した時の焼付きが防止されるとある。そのHFC-134aとの相溶温度範囲は -40°C ～ $+50^{\circ}\text{C}$ と紹介されている。

一方、HFC-134aはCFC-12の代替冷媒候補であり、主にカーエアコン、冷蔵庫に使用される。冷蔵庫の場合、油と冷媒との相溶性が必要であるが、モーターが冷媒システム内にあるタイプがほとんどであり、油自体の電気絶縁性が要求される。しかし、従来、HFC-134a用冷凍機油として検討されているPAGは米国特許第4,755,316号公報に開示された化合物を含め電気絶縁性は従来の鉱油系冷凍機油と較べると著しく劣る。

そこで本発明の目的は、特に新しい冷媒であるHFC-134aに対して広い温度範囲で相溶性に優れ、かつ電気絶縁性の高い冷凍機用潤滑油を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは各種の合成油を対象に上記課題解決のために鋭意研究を進めたところ、特定のカルボキシル基を持つ化合物と特定のポリアルキレン

で表わされるポリグリコールとアルキルベンゼン等の混合物、特開昭57-63395号公報にはポリエーテル、例えば付加モル数が1官能あたり53のように高分子量のポリオキシプロピレンモノブチルエーテルにエポキシシクロアルキル系化合物を混合した油、また特開昭59-117590号公報にはポリエーテル系化合物とパラフィン系又はナフテン系鉱油の高粘度混合油が夫々紹介されている。

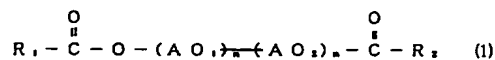
(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上述の既知の合成油系の潤滑油はいずれも相溶性等の問題からHFC-134aを冷媒とする冷凍機用の潤滑油にはなり得なかった。

そのような中で、米国特許第4,755,316号には、HFC-134a用冷凍機油として両末端が水酸基(—OH)であるポリオキシアルキレングリコール(以下PAGと略す)が紹介されており、このPAGは末端が水酸基とアルキル基とより成る一般的なPAGと比較するとHFC-134aとの相溶性においてより広い温度範囲で溶けあい、冷凍システムでのコンプレッサへの油戻りが改善され、

グリコールとのエステルが本発明の目的達成に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、次の一般式(1)、



(式中、AO₁及びAO₂は炭素数1～4のオキシアルキレン基、R₁及びR₂は炭素数1～17の炭化水素基、nは1～50の整数、mは0～50の整数を示す)で表わされる、ポリアルキレングリコールの末端の水酸基をモノカルボキシル化合物でエステル化した化合物を主成分とする冷凍機油に関するものである。

上記(1)式中、AO₁及びAO₂で示されるオキシアルキレン基としては、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等を挙げることができる。

また、R₁及びR₂で示される炭素数1～17の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、アリル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イ

特開平3-33193(3)

ソブチル基、ターシャリブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オキソ法合成アルコールの残基、チーグラー法合成アルコールの残基、ゲルベ法合成アルコールの残基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基等を挙げることができる。

上記一般式(I)で示される本発明に係るエステルはポリアルキレングリコールとカルボキシル基を持つ化合物との脱水反応によるエステル化反応、あるいはカルボキシル基を持つ化合物の誘導体である酸無水物、酸クロライド、低級アルコールエステル等を経由してのエステル化等の一般的なエステル合成方法によって得ることができる。また、エステル化率は70%以上が好ましく、70%未満だと電気絶縁性が低下するとともに吸湿性が高まる。

本発明に係るエステルは上述の方法で得ることができるが、カルボキシル基が残存しないことが好ましい。

好な溶解性を示し、その潤滑性及び熱安定性に優れている。さらに、一般にHFC-134a用冷凍機油として検討されているポリアルキレングリコール(PAG)に較べると、はるかに電気絶縁性が高くかつ吸湿性も小さい。したがって、上記エステルを主成分とする冷凍機油は従来からの課題であるHFC-134aに対する相溶性の問題、吸湿性の問題を解決し得るものである。

一方、HFC-134aを冷蔵庫用冷凍コンプレッサーに使用する場合、モーター内蔵タイプがほとんどであるため電気絶縁性が大きな問題となる。HFC-134a自体、極性が大きく電気絶縁性が劣るため、その分冷凍機油には高い電気絶縁性が要求される。一般のポリアルキレングリコール(PAG)は電気絶縁性が低く、漏電の危険性があり使用することができないが、本発明に係るエステルはPAGの1000倍以上高い電気絶縁性があることから、冷蔵庫用冷凍コンプレッサーに冷媒HFC-134aを使用する場合の冷凍機油として好適である。

(作用)

上記一般式(I)中のAO₁あるいはAO₂が炭素数5以上のオキシアルキレン基になると、冷媒HFC-134aとの相溶性が悪くなることから、本発明では1~4と規定する。

またR₁及びR₂で示される炭化水素基の炭素数が18以上、もしくはnまたはmが50を超える場合にも同様に冷媒HFC-134aとの相溶性が悪くなる。

経済性、特性面を考慮すると、より好ましいものはアルキレンオキサイドがエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドまたはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体であり、かつR₁及びR₂がアルキル基であり、低温におけるエステルの凝固点を考慮すると当該アルキル基は分枝アルキル基がより好ましい。尚、nとmは粘度を考慮して調整することができる。

本発明に係るエステルは、特にHFC-134aを冷媒とした冷凍機に用いる潤滑油として、HFC-134aと低温から高温までの広い領域で相互に良

なお、本発明の冷凍機油には、従来、冷凍機油に使用されている酸化防止剤や摩耗防止剤、フッ酸捕捉剤となるエポキシ化合物等の添加剤を適宜添加し得るのは勿論である。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1~8、比較例1~3

本発明に係るエステルとして第1表に示すA1~8の供試油(いずれも市販品はなく試製油)を使用して冷媒HFC-134a冷凍機用潤滑油としての性能を評価した。なお、比較例として第2表に示す一般的なPAG(B1~3)の評価も併せて行なった。

第1表および第2表に示す供試油の圧縮機用潤滑油としての性能として潤滑性、相溶性および熱安定性を下記に示す条件の下で評価した。

潤滑性

ASTM D-3233-73に準拠し、ファレックス(Palex)焼付荷重をHFC-134aの吹き込み制御雰囲気下(70ml/min)、で測定した。

特開平3-33193(4)

相溶性

供試油 0.6 g と冷媒 (HFC-134a) 2.4 g とをガラスチューブに封入した後、毎分 1 °C での冷却と昇温とを行い、二相分離を起こす温度、すなわち二相分離温度を測定した。

熱安定性

供試油 1 g と冷媒 (HFC-134a) 1 g と触媒 (鉄、銅、アルミニウムの各線) をガラスチューブに封入した後、175 °C に加熱し、10 日後に供試油の色相を ASTM 表示にて判定した。

電気絶縁性

JIS C2101 の 80 °C での体積抵抗率試験によった。

第 3 表 供試油の試験結果

供試油	100℃での粘度 (cSt)	80℃での体積抵抗率 (Ω・cm)	二相分離温度(℃)		焼付荷重 (kgf)	油の色相 (ASTM)	熱安定性 スラッジ	電気性 (水分 ppm)
			低温	高温				
実施例 A-1	4	2.0×10^{10}	-70以下	+70以上	410	1.2.0	なし	880
実施例 A-2	5	3.8×10^{10}	-70以下	+70以上	420	1.2.0	なし	630
実施例 A-3	5	5.0×10^{10}	-70以下	+70以上	420	1.2.0	なし	620
実施例 A-4	4	6.0×10^{10}	-70以下	+70以上	410	1.2.0	なし	620
実施例 A-5	25	6.5×10^{10}	-70以下	+70以上	450	1.2.0	なし	580
実施例 A-6	5	1.1×10^{11}	-70以下	+70以上	420	1.2.0	なし	490
実施例 A-7	30	6.8×10^{10}	-70以下	+38	410	1.2.0	なし	530
実施例 A-8	3	1.8×10^{11}	-70以下	+70以上	410	1.2.0	なし	380
比較例 B-1	11	2.3×10^{10}	-70以下	+46	430	1.2.0	なし	1600
比較例 B-2	30	5.8×10^{10}	-70以下	+30	460	1.2.0	なし	1200
比較例 B-3	11	1.0×10^{10} 以下	-70以下	+50	430	1.2.0	なし	2100

＊：濃度 25 °C、湿度 70% の雰囲気中に 100 μm のカーボンにタンブアル油 60 μg を入れ、閉鎖 3 時間後の水分

第 1 表 供試油の試験結果 (実施例)

試験項目	AO ₁	n	AO ₂	m	R ₁	R ₂
A-1	オキシエチレン	5	—	0	エチル	エチル
A-2	オキシエチレン	4	—	0	2-エチルヘキシル	2-エチルヘキシル
A-3	オキシエチレン	4	—	0	オクシル	オクシル
A-4	オキシエチレン	3	—	0	ペンシル	ペンシル
A-5	オキシエチレン	12	オキシプロピレン	12	イソブチル	イソブチル
A-6	オキシプロピレン	4	—	0	2-エチルヘキシル	2-エチルヘキシル
A-7	オキシプロピレン	36	—	0	プロピル	プロピル
A-8	オキシプロピレン	3	—	0	プロピル	プロピル

第 2 表 比較例用試油 PAC

試験項目	化 合 物		アルキル基
	PO [*]	EO [*]	
B-1	ポリオキシプロピレングリコールモノエーテル	24	0
B-2	ポリオキシプロピレングリコールモノエーテル	34	0
B-3	ポリオキシプロピレングリコールモノエーテル	12	12

＊：オキシプロピレン
＊：オキシエチレン

上記評価結果は第 3 表に示すとおりである。

第 3 表にみられるとおり、供試油の性能に関する焼付荷重、熱安定性については実施例、比較例とも良好であって問題はないが、二相分離温度及び電気絶縁性については明確に差があり、本発明 (実施例) は比較例よりはるかに優れている。

HFC-134a は R12 フロンに代る冷媒として有力であってカーエアコン、冷蔵庫に用いられ、特に冷蔵庫、カーエアコンの場合は夏の時期でもコンプレッサが起動するため高温での油と冷媒との相溶性が重要となる。上記起動時にコンプレッサ内で油と冷媒が二相分離をおこすと、比重の大きな冷媒が下層に留まるため、コンプレッサ焼付きの原因となる。

また冷蔵庫の場合は、モーターがコンプレッサ内への内蔵タイプであり、漏電が問題となるが、本発明に係るエステルは PAC より 1000 倍以上高い体積抵抗率を有することから、電気絶縁性に優れた冷凍機用潤滑油であるといえる。

特開平3-33193(5)

(発明の効果)

昨今、全地球的規模で大きな問題となっているフロンによるオゾン層破壊に対応すべく、冷媒として広く使用されているR12の代替として、オゾン層破壊のほとんどないHFC-134aがクローズアップされているが、冷凍機油との相溶性が悪いという欠点があり、代替システム開発の壁となっていた。しかし、本発明の冷凍機用潤滑油組成物は冷媒としてのフロンHFC-134aに対し十分な相溶性を維持しかつ高い電気絶縁性を有しており、総合性能にも優れていることから、従来のR12やR22のフロンに代わりHFC-134aを用いても従来システムをそのまま使用することができるという効果が得られる。